

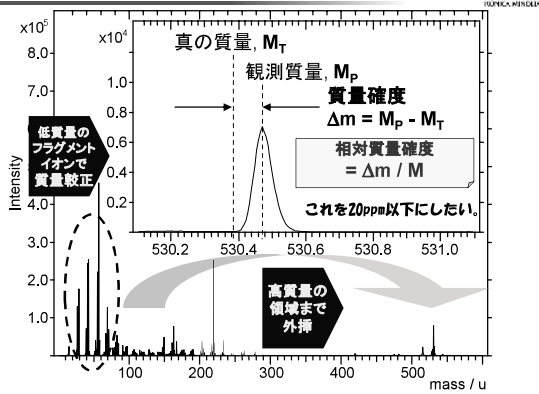


ToF-SIMSワーキンググループの紹介

伊藤博人 コニカミノルタテクノロジーセンター(株)
 大友晋哉 古河電気工業(株)
 阿部芳巳 三菱化学科学技術研究センター
 SASJ ToF-SIMS WG

The essentials of imaging

質量軸の校正とその精度



WGの活動概要

2007年6月 ワーキンググループのキックオフ(30回研究会, 軽井沢) アンケート調査

⇒最も興味のある技術分野:「表面化学種の同定」
 400-600 amu付近のピークの質量精度が重要。
 ⇒質量軸の校正に焦点をあてる。

2007年7月 第1回ラウンドロビンテスト

RRT-07
 ・CD-R色素層, 反射層
 ・Tinuvin770 (光安定剤)

2008年7月 第2回ラウンドロビンテスト

RRT-08
 ・PETボトル
 ・IJプリンターシアンインク

2009年11月 第3回ラウンドロビンテスト

RRT-09
 ・薬剤 (ビタミンE)

⇒質量較正方法の実用的で標準的な手順を提案する

20ppmの精度とは...

AES

運動エネルギーのバラツキ調査結果
 7eV@ 60eV (Au-NVV)
 32eV@2025V (Au-MNN) ... 15000ppm!
 ...C.J.Powell, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (1982)

でも、AESに0.04eV@2000eVの精度(20ppm)は要求される

ToF-SIMS

でも、ToF-SIMSには20ppm(±0.01u@500u)相当の精度が要求される

例えば、有機物で一般的な{C,H,N,O}の組み合わせで帰属候補を探す
 ± 20ppm → 42個 (Tinuvin 770の分子イオン@481amuの場合)
 ± 50ppm → 106個
 ± 100ppm → 215個!

RRT参加機関、装置

Identifying alphabet	RRT-07	RRT-08	RRT-09	Primary ion species
A	○	○	○	Bi3++
B	○	○	○	In+
C	○	○	○	Au+
D	○	○	○	Au3++, Bi3++
E	○	○	○	Bi3++
F	○	○	○	Ga+
G	○	○	○	Bi1+, Bi3+, Bi3++
H	○	○	○	Au+
I	○	○	○	Ga+
J	○	○	○	Au3+
K	○	○	○	Au+
L	○	○	○	Bi3++
M	○	○	○	Au+
N	○	○	○	Ga+

14機関が参加
 日本には約100台のToF-SIMS装置 サンプルング率>10%

ION-TOF
 PHI

RRT-09参加者

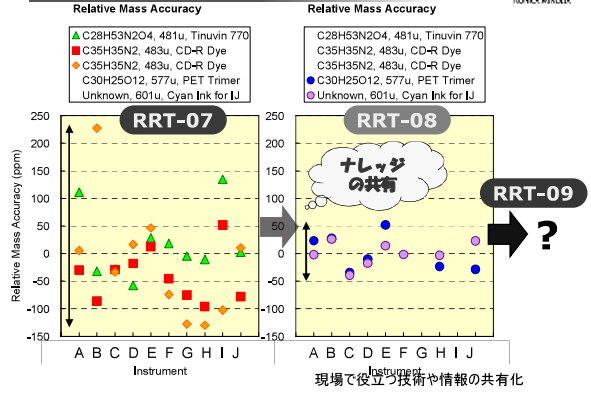
阿部芳巳 (三菱化学科学技術研究センター)
 飯田真一 (アルバック・ファイ)
 伊藤博人 (コニカミノルタテクノロジーセンター)
 猪又宏之 (日本板硝子テクノロジーリサーチ)
 井原理恵 (TDK)
 大友晋哉 (古河電気工業)
 小林大介 (旭硝子)
 鮫島美幸 (日立化成テクノサービス)
 菅井健二 (帝人)
 竹口裕子 (日立ハイテクレーディング)
 匿名 (50音順, 敬称略)

計11機関

WG活動概要

2007年7月	第1回ラウンドロビテスト ・CD-R色素層, 反射層 ・Tinuvin770 (光安定剤)	各機関独自の 測定条件と質量校正を 適用
2008年7月	第2回ラウンドロビテスト ・PETボトル ・IJプリンターシアンインク	各機関独自に 測定条件と質量校正を 変更
2009年11月	第3回ラウンドロビテスト ・薬剤 (ビタミンE)	可能な限り, 測定条件と質量校正を 統一

質量校正精度の推移

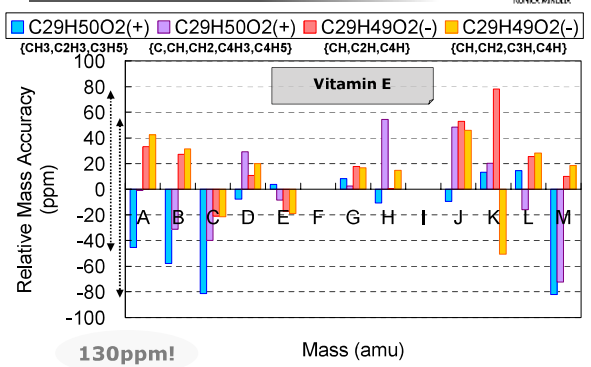


RRT-08 各機関の測定条件

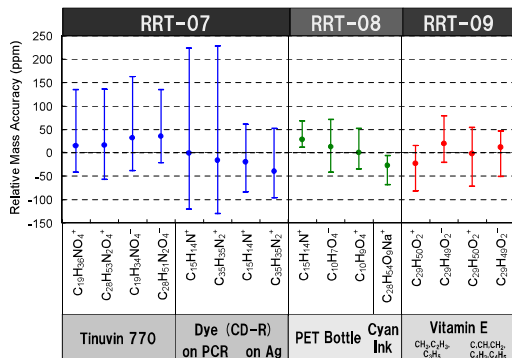
	A	B	C	D	E	F	G	H
Date	27-Aug-08	8-Aug-08	8-Sep-08	4-Sep-08		24-Sep-08	28-May-08	1-Oct-08
Maker	PHYSION SCIENTIFICS	ION-TOF	ION-TOF	PHI	ULVAC-PHI	PHI	ULVAC-PHI	
Model	TOFTRIFT II In	TOF-SIMS4 Ri3+	TOF-SIMS5 Ri3+	TRIFTV A.i3+	TRIFT V A.i3+	TRIFT-IV A.i+	TRIFT3 Ci+	Ai+
Primary ion	In							
Order(M/z)	5	5	5	5	5	5	5	8.5
Primary ion current (nA)	0.27	0.1	0.1	0.1	0.05			
Raster size (um)	80x60	200x200	200x200	300x300	200	200x200	200x200	200x200
Acquisition time (sec)	120	98	104	800	1200	300	600	120
Scan	30	24	24	32	32			24
Electron flood gun	O	O	O	O	O	O	O	O
Calibration ion	1) C 2) C2H3 3) C3H5	1) C 2) C2H3 3) C3H5	1) C 2) C2H3 3) C3H5	1) C2H3 2) C2H3 3) C2H3 4) C2H3 5) C2H3	1) C2H3 2) C2H3 3) C2H3 4) C2H3 5) C2H3	1) C2H3 2) C2H3 3) C2H3 4) C2H3 5) C2H3	1) C2H3 2) C2H3 3) C2H3 4) C2H3 5) C2H3	1) C2H3 2) C2H3 3) C2H3 4) C2H3 5) C2H3

RRT-09 一次イオン種や照射電流は揃えられないが、走査サイズや積算時間はなるべく揃えてみよう
 質量校正に使うピークを揃えてみよう
 Raster Size: 200um x 200um
 Acquisition Time: 200sec
 (CH3, C2H3, C3H5) または (C, CH, CH2, C4H3, C4H5)
 (CH, C2H, C4H) または (CH, CH2, C3H, C4H)

RRT-09での相対質量精度



質量校正精度の推移



RRT-09まとめ (途中経過)

35回研究会(軽井沢)でのナイトセッション

- ・質量校正に使うピークを統一しても、機関間でのばらつきは低減しなかった。
- ・その他の要因 (ピーク位置の決定法, 繰り返し精度, 測定条件: 帯電中和銃の使用など) が関与しているかも。

- ・溶媒で溶かす試料のばらつき。
- ・ターゲットとするピークについて、十分なピーク強度が取れていない場合がある (単原子一次イオンの負極性モード等)。
- ・積算時間も原因。
- ・校正ピーク自身の適切な強度。(弱すぎ, 強すぎ)
- ・ピーク読み取り方により, ばらつき。
- ・繰り返しの精度を評価していない。

RRT10に向けて



- 各機関の調整方法に依存しない試料, 形態, 高感度
- 校正ピークの固定
- ピーク読み取りの固定
- 積算時間ではなくイオンドーズ量で揃える
あるいは一定強度(目安)を超えたところまで積算など
- 繰り返し性の評価も必要

本日RRT09の結果まとめ、プレRRT10の結果を共有化、実施方法を検討します

Advancing NPL Group (I.S. Gilmore, F.M. Green, M.P. Seah)

National Physical Laboratory (NPL) has already conducted some useful ToF-SIMS interlaboratory studies, including the issue of mass scale accuracy.

2006 VAMAS 2006 Static SIMS Interlaboratory Study

... SIA 42, 129 (2010)

19 instruments (12 countries)

- Samsung Advansed Institute of Technology
- KRISST
- Toyota Central R&D Labs
- Mitsubishi Chemical

- ◇PTFE → Intensity repeatability
- ◇PC → Mass Scale Accuracy
- ◇Irganox 1010 → Relative Quantification

2002 VAMAS Study Static SIMS

... SIA 37, 651 (2005), SIA 39, 817 (2007)

32 instruments (13 countries)

- Hitachi High-tech & Mitsubishi Chemical (CACs)
- Toray Research Center
- Toyota Central R&D Labs
- Hong Kong University of Sci. & Tech.

21%
contributions
From Asia

12.5%
contributions
From Asia

論文紹介(伊藤、飯田、大友)



Static SIMS-VAMAS interlaboratory study for intensity repeatability, mass scale accuracy and relative quantification

F. M. Green,* I. S. Gilmore, J. L. S. Lee, S. J. Spencer and M. P. Seah

Surf. Interface Anal. 2010, 42, 129-138

12ヶ国 19の機関でのToF-SSIMS RRT

試料, 手順はNPLから供給

試料はPTFE, Siウエハ上のPC薄膜, Siウエハ上に量違いで製膜されたIrganox1010

目的, 結果の概要は以下

- (i) DIS23830を用いた場合の繰り返し性及び相対強度の恒常性
→標準偏差の分散は5%程度で予想以上に良好
- (ii) 質量軸の校正の有効性評価と手法の最適化
→質量軸の校正 (DIS CD13084) を評価し, 彼らの以前の結果と一致することを確認
4機関で上記手順にて最適化された質量校正の正確度が向上
- (iii) SSIMSを用いた場合の相対的な定量の可能性
→Irganox1010での相対定量精度は16の装置で標準偏差5%と良好。驚異的な結果。
より堅牢なリファレンスマテリアルを必要とする。

Introduction



SSIMSの急速な発展に伴い、
 ・繰り返し性のある測定、
 ・時間を浪費せず、試行錯誤でない
 分析デザインが必要

Item	Publication	ISO standard
(i) A procedure for repeatability and constancy of the relative intensity scale.	[1], [2], [3],*	ISO 23830
(ii) A procedure for the mass calibration for TOF spectrometers.	[4], [5],*	CD 13084
(iii) A procedure to define the fluence limit to avoid damage for molecular groups.		
(iv) A procedure to evaluate the linearity of the intensity scale and for setting the detector.	[6]	
(v) A procedure for relative quantification.	*	
(vi) A guide to multivariate analysis of spectra, images and data reduction.		Technical report in draft
(vii) A procedure for depth profiling of organic/polymeric layers.	[7], [8]	

VAMAS SSIMS interlaboratory studies



First 1996(NPL主導) 繰り返し性は10%程度

Second 繰り返し性の向上が確認された

異なる構成の装置間での相対イオン強度差はRISR
 (relative instrument spectral response)を用いることで4%

質量軸の精度は複雑な分子の同定に必要なレベルより10倍悪い
 NPLで研究がおこなわれ、二次イオン強度、色収差、その他装置因子が影響
 誤差は注目するm/zの校正を外挿で行うことに起因することが分かった
 この研究から質量軸校正の正確度を最適にする方法が提案され、10倍改善した。
 CD13084が準備中

研究成果をもとに繰り返し性と相対強度軸の恒常性についてのdraft ISO standard
 DIS 23830が作成される(⇒ ISO23830)

Third DIS 23830を用いた際の繰り返し性、相対強度軸の恒常性の確認
 有効な質量軸校正と最適化法
 SSIMSを用いた時の相対定量の可能性

Fourth 強度軸の直線性、有機層のデブスプロファイル

Reference Materials



PTFE (poly(tetrafluoroethylene))

巻き及び1cm角に切り出し、Fluorowareに保管して提供(コンタミの評価)
 繰り返し性、相対強度の恒常性チェックのため
 絶縁体で帯電の中和が必要

PC (polycarbonate) film on a silicon wafer

シリコンウエハ上にスピコンコートで薄膜を作成
 質量校正のため

Irganox 1010

シリコンウエハ上に量違いで製膜、遮光保管
 相対定量のため

Reference Materialを作成するのは難しい。特に有機材料の場合。

The Participants

12ヶ国 19機関

Instrument number	Instrument type	Ion beam species	Ion beam source energy (keV)
1	ION-TOF IV	Bi ⁺	25
2	TRIFT I	¹¹³ In ⁺	15
4	TRIFT II	⁶⁹ Ga ⁺	15
5	ION-TOF IV	⁶⁹ Ga ⁺	25
7	ION-TOF V	Bi ⁺	25
9	ION-TOF IV	Au ⁺	25
10	ION-TOF IV	⁶⁹ Ga ⁺	25
11	ION-TOF IV	Bi ⁺	25
12	ION-TOF V	Bi ⁺	25
13	ION-TOF IV	Bi ⁺	25
14	ION-TOF IV	⁶⁹ Ga ⁺	15
15	ION-TOF IV	⁶⁹ Ga ⁺	25
16	TRIFT III	Au ⁺	30
17	ION-TOF IV	Bi ⁺	25
18	C ₁ F ₂ ⁺	Bi ⁺	25
19	ION-TOF IV	⁶⁹ Ga ⁺	15
20	ION-TOF IV	Bi ⁺	25
21	ION-TOF IV	⁶⁹ Ga ⁺	25
22	ION-TOF V	Bi ⁺	25

Belgium
 Denmark
 Eire
 Germany
 Italy
 Japan
 Korea
 Netherlands
 South Africa
 Sweden
 United Kingdom
 United States

Repeatability and constancy of the intensity scale

手順は現在ではISO23830になっている

Reference Material 30cm分テープをカットした後1cm分使用
 Table4の様に2週間かけてn=7で正イオンを測定する
 total fluence < 1x10¹⁶ ions m⁻²(1x10¹² ions cm⁻²)

Sample number	Day of Analysis	Comment
1, 2	1	Load and analyze these at the same time if you have a sample holder that takes more than one sample.
4	1	On the same day, examine the sample holder from the instrument. Do not empty it and 2 and mount sample 2.
4	2	
5	-4	Approach date scheduled on analyzer convenience.
6	-11	
7	-15	

constancy of the intensity scale

Index, i	Fragment	Used for ^a	Mass, m _i
1	C ₁	a,b	45.9908
2	C ₂	a	68.9952
3	C ₃ F ₃	a,b,c	93.9952
4	C ₂ F ₂	a,b,c	118.9930
5	C ₂ F ₂ ⁺	a	130.9920
6	C ₂ F ₂ ⁺	a,b	161.9934
7	C ₂ F ₂	a	180.9888
8	C ₂ F ₂	a	192.9888
9	C ₂ F ₂ ⁺	a	210.9856
10	C ₂ F ₂ ⁺	c	340.9732
11	C ₂ F ₂ ⁺	c	380.9750
12	C ₂ F ₂	c	880.9590
13	C ₂ F ₂	c	730.9537

^a key: a, intensity repeatability; b, mass calibration; c, constancy of the relative intensity scale.

A₁, A₂, A₃: low, middle, high massesの平均強度

$$A_1 = \frac{1}{2} (\bar{I}_3 + \bar{I}_4) \quad (2)$$

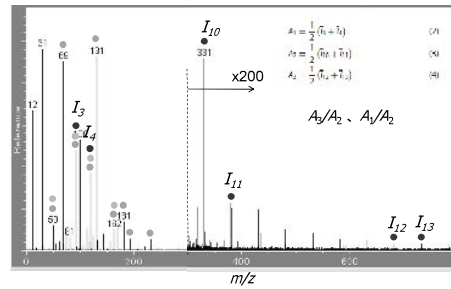
$$A_2 = \frac{1}{2} (\bar{I}_{10} + \bar{I}_{11}) \quad (3)$$

$$A_3 = \frac{1}{2} (\bar{I}_{12} + \bar{I}_{13}) \quad (4)$$

A₂/A₂、A₁/A₂: medium massを

基準としたhigh, low massの相対強度変化
 ↓
 Control chart

PTFEの2次イオン質量スペクトル



Control chart

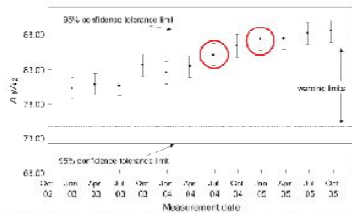


Figure 3. Six weekly control charts with tolerance limits for 10% UCL to monitor the relative intensity constancy of an instrument after ISO 24236. The plotted points represent the values for A₁/A₂ with the 95% uncertainties of Eqn (2), which, in this case, are shown to illustrate an instrument that has not been subjected to the start in January 2003. It is first out of adjustment in January 2005 and should, because it has passed the warning limit, have been readjusted in July 2006. A similar control chart is constructed for A₁/A₃.

$$\left(\frac{A_1/A_2}{A_1/A_2} \right) = k \frac{A_1}{A_2} \left[\frac{1}{7(\bar{I}_3 + \bar{I}_4)} + \frac{1}{7(\bar{I}_{10} + \bar{I}_{11})} \right]^{0.5} \quad (5)$$

$$\left(\frac{A_2/A_2}{A_2/A_2} \right) = k \frac{A_2}{A_2} \left[\frac{1}{7(\bar{I}_{10} + \bar{I}_{11})} + \frac{1}{7(\bar{I}_{12} + \bar{I}_{13})} \right]^{0.5} \quad (6)$$

Fig.4 (a) excellent constancy,

Group	Instruments
(i) Good constancy throughout	5, 7, 15, 17, 18, 20, 21, 22
(ii) Constancy improves after first three measurements	1, 2, 4, 10
(iii) Constancy of A ₁ /A ₂ or A ₂ /A ₃ is poor	11, 12, 13

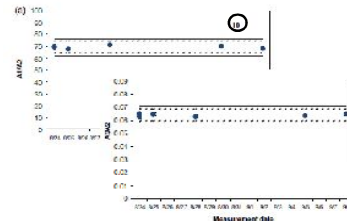


Fig.4 (b) improved constancy after first three measurements

Group	Instruments
(I) Good constancy throughout	5, 7, 15, 17, 18, 20, 21, 22
(II) Constancy improves after first three measurements	1, 2, 4, 9
(III) Constancy of A_1/A_2 or A_3/A_2 is poor	11, 12, 13

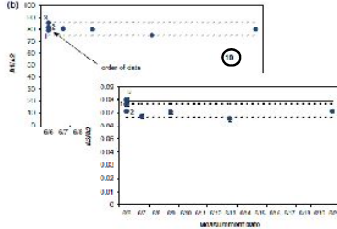
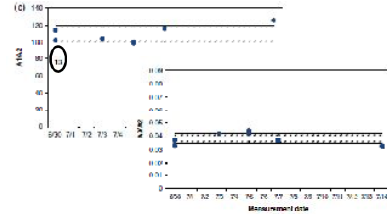
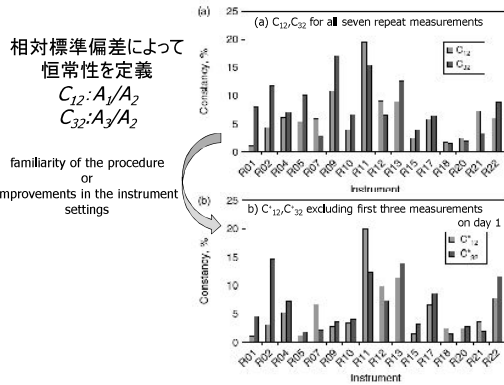


Fig4 (c) poorer than average constancy especially for A_3/A_2 .

Group	Instruments
(I) Good constancy throughout	5, 7, 15, 17, 18, 20, 21, 22
(II) Constancy improves after first three measurements	1, 2, 4, 9, 10
(III) Constancy of A_1/A_2 or A_3/A_2 is poor	11, 12, 13



Constancy of the relative intensity scale expressed as scatter standard deviations:



相対標準偏差によって
恒常性を定義
 $C_{12} = A_1/A_2$
 $C_{32} = A_3/A_2$

familiarity of the procedure
or
improvements in the instrument
settings

Summary

- 16機関の恒常性の平均は約5%であり、考えられてきたよりも良好である
- ISO23830は恒常性の評価として、実用的、有用
- フリーで使えるエクセルのシートがあり、コントロールチャートが書ける
- ISO17025に従って装置を運用することが必要で、測定の実を向上するであろう
- ISO 23830など関連文献を読む必要がある
Control Chart
relative instrument spectral response
repeatability (N/j method)
の理解

文献紹介

アルバック・ファイ (株) 飯田真一

J. Am. Soc. Mass Spectrom. 17 (2006) 514-523.

TOF-SIMS: Accurate Mass Scale Calibration

F. M. Green, I. S. Gilmore, and M. P. Seah

Surf. Interface Anal. 39 (2007) 817-825.

Static TOF-SIMS. A VAMAS interlaboratory study.
Part II – accuracy of the mass scale and G-SIMS compatibility

I. S. Gilmore, F. M. Green and M. P. Seah

はじめに
TOF-SIMSにおいて質量校正 (mass calibration) の方法を手順化するとは、分析者の間でも最優先課題となっている。そこで、RRTIによる調査を通して、質量校正の方法の確立を目指した。

サンプル
シリコンウエハ上にポリカーボネイトをスピコートしたものを、Irganox 1688が添加剤として含まれている。

結果
RRTIの結果、平均すると、647 uのピークで150 ppm、200 u以下のピークで60 ppmの質量精度と、非常に悪い質量精度で測定していることが分かった。なお、質量校正の方法は測定者に一任した。主催者 (NPL) 側で質量校正し直すと、質量精度が5倍良くなった。

まとめ
分子イオンを良い質量精度で分析を行うためには、
(1) 装置のパラメータを最適化する。
(2) 質量校正には適切なピークを用いる。
(3) 分子イオンを測定したい場合は、原子イオンや、高エネルギーを持つフラグメントピークは質量校正には用いない。
(4) 質量校正は測定したいピークの質量の55%より大きいイオンを含める。
(例えは、647 uの測定したい場合、355 u以上のピークを質量校正に含める。)

© ULVAC-PHI, INC. 2月3日~4日 ToF-SIMS WG PHYSICAL ELECTRONICS

文献紹介

古河電気工業 (株) 大友 晋輔 FURUKAWA ELECTRIC

＝ラウンドロビンテストの位置づけ＝
相対定量 (Relative quantification) の手順を確立するための予備実験。

＝参照材料＝
4区画 (A,B,C,D) に分けたパターン試料。
Batch MとBatch Nの2種類あり。
Irganox/SiO₂ (0.7 nm) / Si基板構造で、異なる膜厚のIrganox1010を蒸着。
Irganoxの平均膜厚はXPSより算出。
A: 4.22 nm (M), 4.44 nm (N)
B: 2.53 nm (M), 2.77 nm (N)
C: 1.74 nm (M), 1.29 nm (N)
D: 0 nm (M,N)

*参照材料として使用するために、保存期間、適切な保管、取り扱い手順を確立するため、Irganoxの安定性についても検討されている。

＝内容＝
15機関が参加。(ION-TOF: 12機関, TRIFT: 3機関, 1次イオン種: Ga, In, Au, Bi)
4区画を各々4回、負極性モードで測定する。
報告内容ミスと思われる機関: 5機関
BをDと間違え (Dを重複報告) (1機関) と区画の書き間違い (4機関)

文献紹介

古河電気工業(株) 大塚 晋哉 FURUKAWA ELECTRIC

=4つの方法を検討=

- (1) 各区画のIrganoxピーク (I_i) と各区画の基板ピーク (S_j) の相対強度.
 I_i/S_j (I_A/S_A, I_B/S_B, I_C/S_C, I_D/S_D)
- (2) 区画AのIrganoxピーク (I_A) に対する各区画のIrganoxピーク (I_i) の相対強度.
 I_i/I_A (I_A/I_A, I_B/I_A, I_C/I_A, I_D/I_A)
- (3) トータルイオン (I_T) に対する各区画のIrganoxピーク (I_i) の相対強度.
 I_i/I_T (I_A/I_T, I_B/I_T, I_C/I_T, I_D/I_T)
- (4) 各区画のIrganoxピーク (I_i) と基板ピーク (S_j) の和に対するIrganoxピーク (I_i) の相対強度.
 $I_i/(I_i+S_j)$ (I_A/(I_A+S_A), I_B/(I_B+S_B), I_C/(I_C+S_C), I_D/(I_D+S_D))

=結果=

方法2 (I_i/I_A) による定量を推奨する。
 方法2での相対強度は、XPSの膜厚に対して、1.9 nm以下まで比例し、1.9 nm以上では飽和する。
 Ga, In, Au, Biのイオン種にも依存しない。
 機関間のばらつきは、10%程度。
 表面での僅かな変化が定量に大きな影響を与えるので、適切な参照材料を準備することが重要。

第36回表面分析研究会,2011年2月3日(木)-4日(金),大阪大学

SASJ TOF-SIMS-WG活動報告.
 TOF-SIMSの質量軸較正法に関する検討
 RRT-09報告

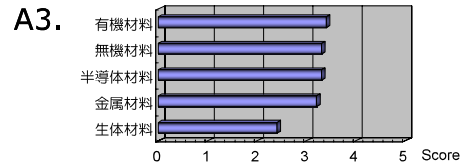
表面分析研究会
 TOF-SIMSワーキンググループ

WGの活動概要

2007年6月	WGのキックオフ(第30回表面分析研究会, 軽井沢) TOF-SIMSに関するアンケート調査
2007年7月	第1回ラウンドロビンテスト ・CD-R色素層, 反射層 ・Tinuvin770(光安定剤) RRT-07
2008年7月	第2回ラウンドロビンテスト ・PETボトル ・IJプリンター-Cyanインク RRT-08
2009年11月	第3回ラウンドロビンテスト ・薬剤(ビタミンE) RRT-09
2010年12月	第4回ラウンドロビンテスト ・Tinuvin770(光安定剤) RRT-10

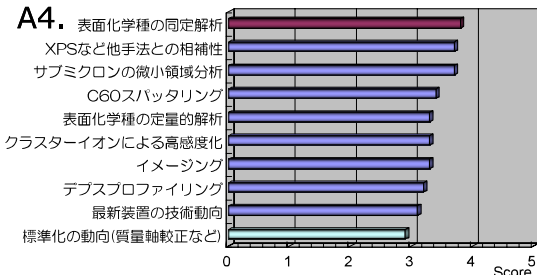
アンケート調査結果(1)

- (5点満点で回答,平均得点で評価)
- Q1. 自身または身近でTOF-SIMSを利用していますか? **A1. 2.7**
 - Q2. TOF-SIMSに興味がありますか? **A2. 4.1**
 - Q3. どの試料分野に興味がありますか? **A3.**



アンケート調査結果(2)

- (5点満点で回答,平均得点で評価)
- Q4. どの試料分野に興味がありますか? **A4.**

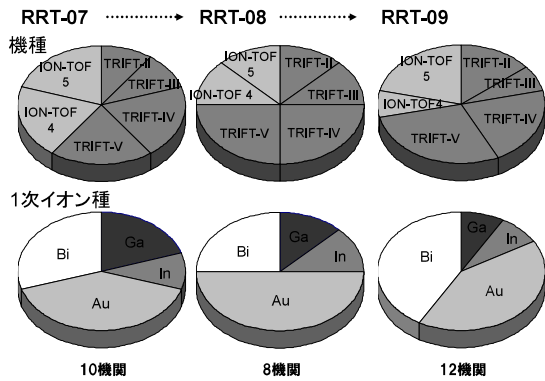


表面化学種を同定するには、スペクトルの質量軸較正が重要!

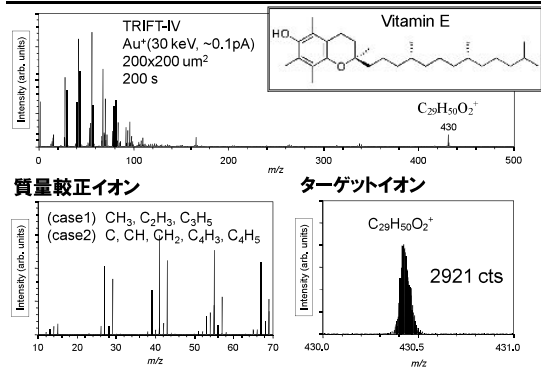
測定条件と質量較正法の経緯

2007年7月	第1回ラウンドロビンテスト ・CD-R色素層, 反射層 ・Tinuvin770(光安定剤) RRT-07	各機関独自の測定条件と質量較正を適用
2008年7月	第2回ラウンドロビンテスト ・PETボトル ・IJプリンター-シアンインク RRT-08	各機関独自に測定条件と質量較正を変更
2009年11月	第3回ラウンドロビンテスト ・薬剤(ビタミンE) RRT-09	可能な限り, 測定条件と質量較正を統一
1次イオン源は, 任意。 ラスターサイズ: 200x200 μm ² 積算時間: 200 s		質量較正ピークを2水準で統一。 (case1) CH ₃ , C ₂ H ₃ , C ₃ H ₅ (case2) C, CH, CH ₂ , C ₄ H ₃ , C ₄ H ₅

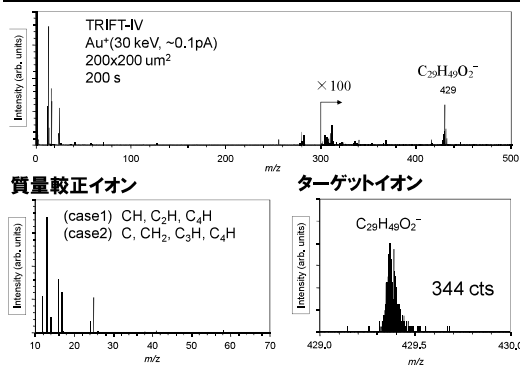
参加機関装置と1次イオン種



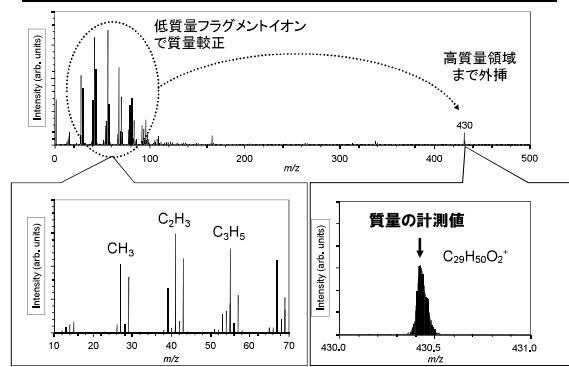
正イオンTOF-SIMSスペクトル ~RRT-09の例~



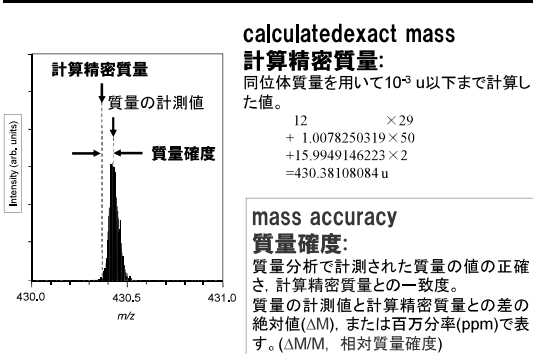
負イオンTOF-SIMSスペクトル ~RRT-09の例~



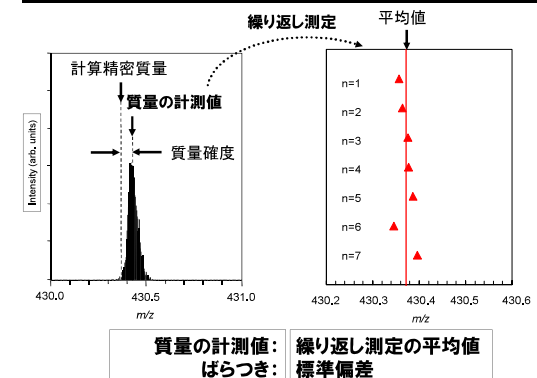
質量軸の較正



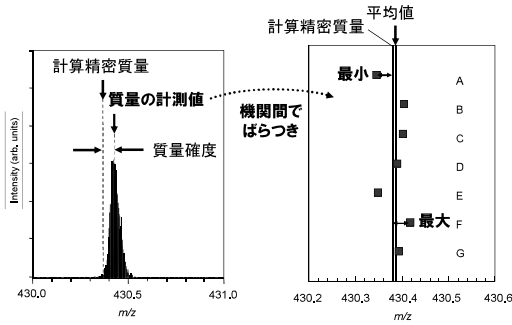
質量精度



繰り返し精度

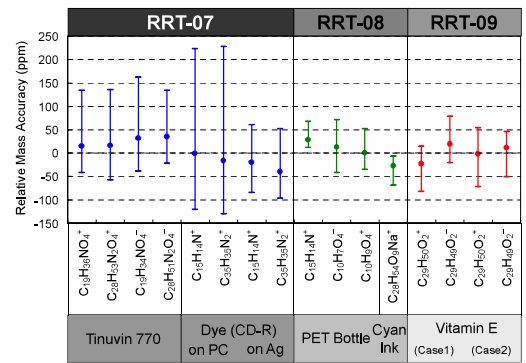


機関間のばらつき



機関間のばらつき: 平均値と質量計測値の最大と最小の範囲

報告値のばらつき範囲の推移



RRT-09結果

質量校正ピークと積算時間を統一しても、機関間でのばらつきは低減しなかった。

その他の要因が関与している可能性。



- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差
- ② 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価
- ⑤ 積算時間を固定したことによる影響
- ⑥ 低質量側の質量校正ピークや高質量側の分子イオン種ピークの強度

その他の要因

- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差
- ② 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価
- ⑤ 積算時間を固定したことによる影響
- ⑥ 低質量側の質量校正ピークや高質量側の分子イオン種ピークの強度

Si基板上への塗布

- 下地のSi信号が検出されている。
- 未知の有機フラグメントが検出されている。
- Clイオンが検出されている。
- コーティングする膜厚に各機関のばらつきが大きい。



各機関の調整方法に依存しない試料、形態

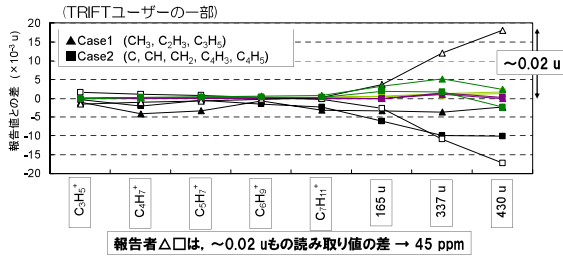
(対策) 主催者側でサンプル作製

その他の要因

- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差
- ② 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価
- ⑤ 積算時間を固定したことによる影響
- ⑥ 低質量側の質量校正ピークや高質量側の分子イオン種ピークの強度

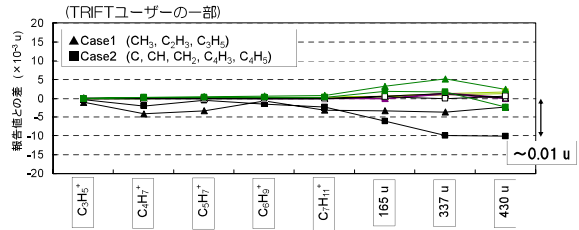
質量値の読み取りの差 ~ 正極性モード~

各機関毎の報告値と同一人物による質量較正と読み取り値の差



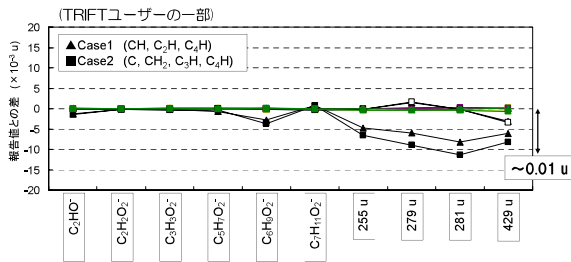
質量値の読み取りの差 ~ 正極性モード~

報告者Δは、case1とcase2の値を逆に報告していたことが判明。
 → 修正後、0.02 uから0.001 uの差に改善。



(対策) 主催者側で質量較正と読み取りを統一。

質量値の読み取りの差 ~ 負極性モード~

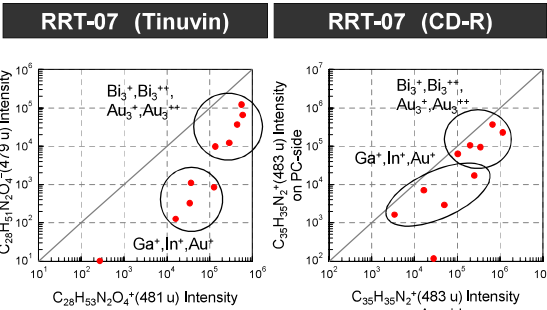


(対策) 主催者側で質量較正と読み取りを統一。

その他の要因

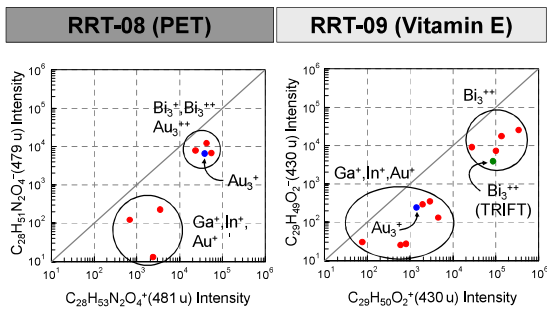
- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差
- ② 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価
- ⑤ 積算時間を固定したことによる影響
- ⑥ 低質量側の質量較正ピークや
高質量側の分子イオン種ピークの強度

1次イオン種によるターゲットイオン強度比較



Ga, In, Auユーザーは低強度グループ, Au₃Bi₃ユーザーは高強度グループ。
 負極性モードは低強度。 絶縁物測定は低強度。

1次イオン種によるターゲットイオン強度比較

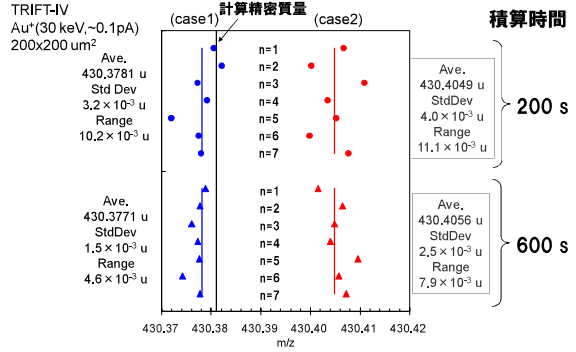


Au₃イオンユーザーは、(積算時間の減少で) 高強度グループから低強度グループへ。
 Biユーザーは、ION-TOF, TRIFT問わず、高強度グループ。

その他の要因

- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差
- ② 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響
- ④ **各機関での繰り返し精度の評価**
- ⑤ **積算時間を固定したことによる影響**
- ⑥ 低質量側の質量較正ピークや
 高質量側の分子イオン種ピークの強度

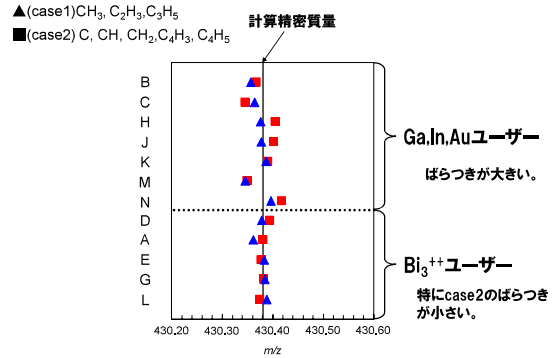
7回繰り返しの精度と積算時間



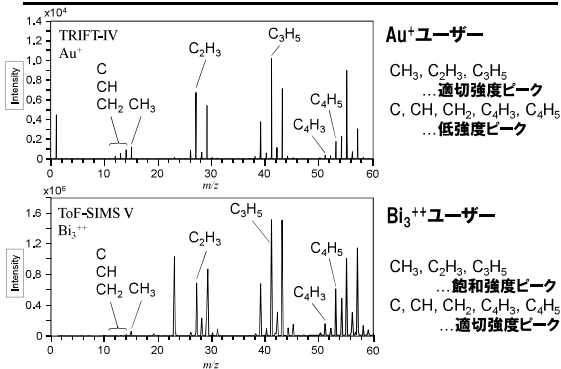
その他の要因

- ① サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差
- ② 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性
- ③ 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響
- ④ 各機関での繰り返し精度の評価
- ⑤ 積算時間を固定したことによる影響
- ⑥ **低質量側の質量較正ピークや
 高質量側の分子イオン種ピークの強度**

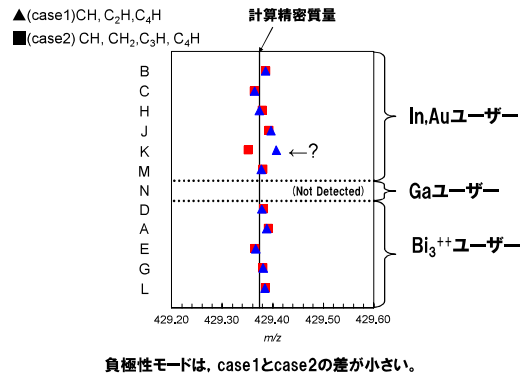
12機関間のばらつき比較 ~正極性モード~



質量軸較正に用いるフラグメントイオン



12機関間のばらつき比較 ~負極性モード~



表面分析研究会第36回研究会 (2011.2.3-4(大阪))

プレRRT10

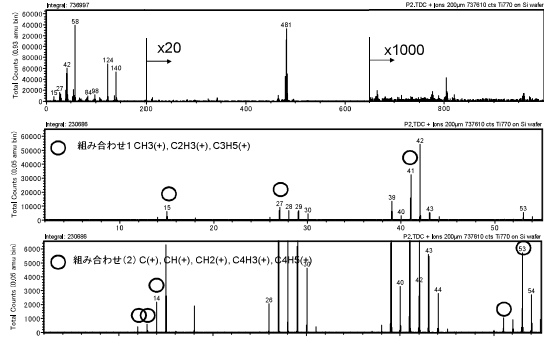


ピーク読み取りの固定
 ⇒PHI製装置はKMTC伊藤が読み取り

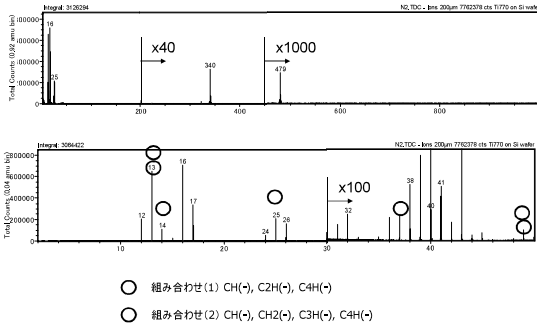
積算時間ではなくイオンドーズ量で揃える
 あるいは一定強度(目安)を超えたところまで積算など
 ⇒大友さん、伊藤が試行し、よさそうな積算時の間目安づくり

繰り返して精度を評価する
 ⇒今回は断念

Tinivin770の正二次イオンスペクトル(Ga⁺15kV)

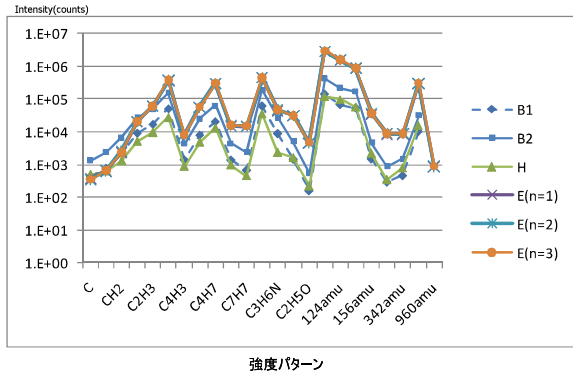


Tinivin770の正二次イオンスペクトル(Ga⁺15kV)

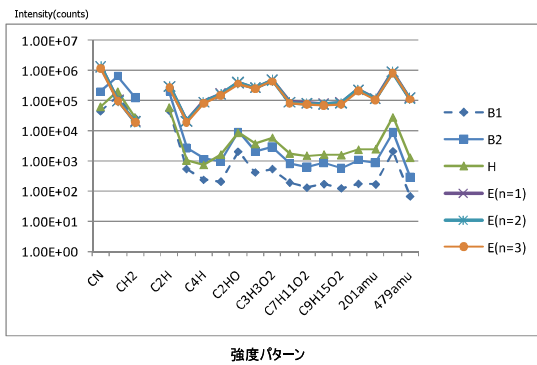


- 組み合わせ(1) CH(-), C2H(-), C4H(-)
- 組み合わせ(2) CH(+), CH2(+), C3H(+), C4H(+)

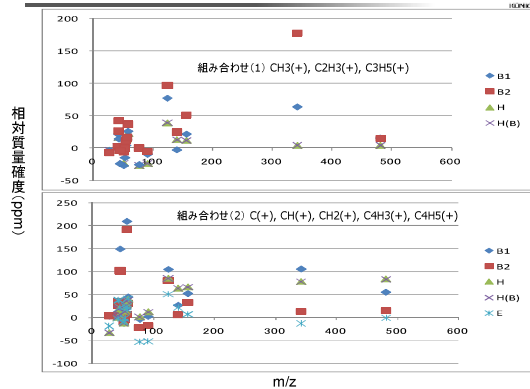
各機関のTinivin770 正二次イオンスペクトル



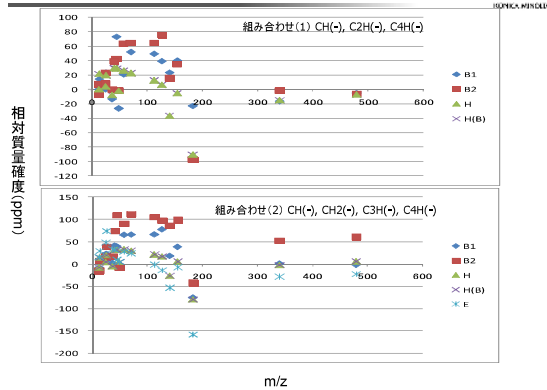
各機関のTinivin770 負二次イオンスペクトル



相対質量精度 Tinivin770 正二次イオンスペクトル



相対質量精度 Tinuvin770 負二次イオンスペクトル



WG討議参加者

- 青柳里果(鳥根大学)
- 伊藤博人(コニカミルタテクノロジーセンター)
- 猪俣宏之(日本板硝子テクノロジー)
- 大友晋哉(古河電工)
- 川島知子(パナソニック)
- 三原一郎(クラレ)

表面分析研究会第36回研究会 (2011.2.3-4/大阪)

RRT10

- 各機関の調整方法に依存しない試料、形態、高感度
 ⇒伊藤が作成(シリコンウエハ上にスピコート)



アセトンに溶解
 ⇒ 滴下、自然乾燥



アセトンに溶解
 ⇒ スピコート

比較的に均一な試料ができそう

- 校正ピークの固定
 ⇒ RRT09と同様(Cの数違い 1~4で4つ以上とか)
 正イオン: 組み合わせ(1) CH3(+), C2H3(+), C3H5(+)
 組み合わせ(2) C(+), CH(+), CH2(+), C4H3(+), C4H5(+)
 正イオン: 組み合わせ(1) CH(-), C2H(-), C4H(-)
 組み合わせ(2) CH(-), CH2(-), C3H(-), C4H(-)

表面分析研究会第36回研究会 (2011.2.3-4/大阪)

RRT10

- ピーク読み取りの固定
 ⇒ PHI製装置はKMTC伊藤が読み取り
 ION-TOFIは?募集
- 積算時間ではなくイオンドーズ量で揃える
 あるいは一定強度(目安)を超えたところまで積算など
 ⇒ 大友さん、伊藤が試行し、よさそうな積算時の間目安づくり
 500カウント以上
- 繰り返して精度を評価する
 ⇒ n=
- 平均、範囲で評価
- 中和銃は使わない

表面分析研究会第36回研究会 (2011.2.3-4/大阪)

RRT10

第35回研究会(軽井沢)ナイトセッションにて
 RRT10の実施(ナレッジ共有化のまとめ): 最初(RRT07)に測定したTinuvin770を測定

PreRRT10の結果、WG議論から

- 各機関の調整方法に依存しない試料、形態、高感度
 ⇒ 同一機関で作成
- 校正ピークの固定
 ⇒ RRT09と同じ(Cの数違い 1~4で4つ以上とか後ほど検討)
- ピーク読み取りの固定
 ⇒ ION-TOFデータのまとめ役募集
- 一定強度を超えたところまで積算
 ⇒ 500カウント以上
- 繰り返して精度を評価する
 ⇒ n=4で測定
- 平均値、レンジで評価
- 中和銃は使わない

WGの今後の活動予定

- 質量校正については一区切りつけたい
- NPLの研究との比較: 論文勉強会とシンク口させてまとめ方を検討
- 今後のターゲットを決める
 ヒヤリング、当初のアンケートを見直す
 定量: 共通の題材を探すのが難しいかも
 たとえばSiの水酸基、その他官能基
 絶縁物測定の最適化
 相対質量精度が低質量側と高質量側で異なってくるのは
 データの読み取り方
 装置のパラメータを最適化する
 リフレクトロンの電圧
 装置、人による傾向
 デッドタイムコレクション(現実的分析で原理まで?)
 帯電補正(のダメージ)
- 正式な研究会のほかに議論できる場を作りたい